

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-192883
(P2003-192883A)

(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード(参考)
C 08 L 67/04	Z B P	C 08 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
B 29 C 45/73		B 29 C 45/73	4 F 2 0 2
45/78		45/78	4 F 2 0 6
C 08 J 5/00	CFD	C 08 J 5/00	CFD 4 J 0 0 2
C 08 K 3/18		C 08 K 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数12 ○L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-400252(P2001-400252)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(22)出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)

(74)上記1名の代理人 100100561

弁理士 岡田 正広

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 中沢 健二

埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭
電化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物、成形品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた引張強度、衝撃強度及び耐熱性を有する成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系樹脂組成物、前記組成物からの耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 乳酸系ポリマー100重量部に、リン酸エステル金属塩0.01~5.0重量部及び塩基性無機アルミニウム化合物0.01~5.0重量部を含むポリ乳酸系樹脂組成物。ポリ乳酸系樹脂組成物を溶融し、DSCにおける結晶化開始温度以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に、リン酸エステル金属塩0.01～5.0重量部および塩基性無機アルミニウム化合物0.01～5.0重量部を含むポリ乳酸系樹脂組成物。

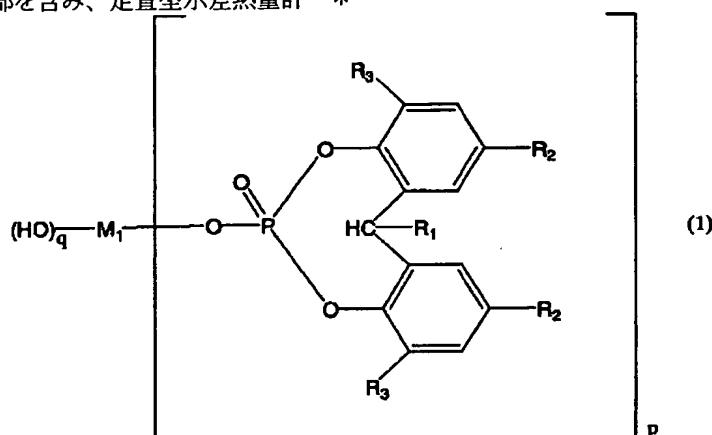
【請求項2】 乳酸系ポリマー100重量部に、結晶核剤0.01～5.0重量部を含み、走査型示差熱量計*

* (DSC)における結晶化ピーク温度が90～120°Cであり、その結晶化熱量が20J/g以上であるポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】 リン酸エステル金属塩が、下記一般式

(1)又は(2)：

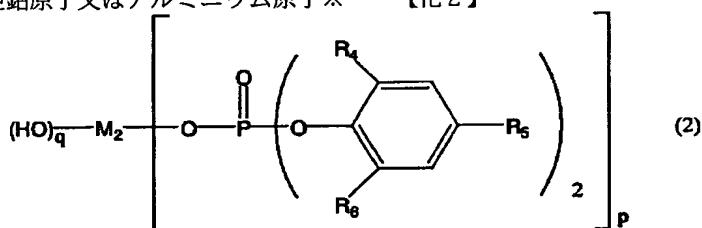
【化1】



(式(1)において、R₁は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R₂及びR₃は、同一又は異なるあってもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₁はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子※

※を表し、pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)

【化2】

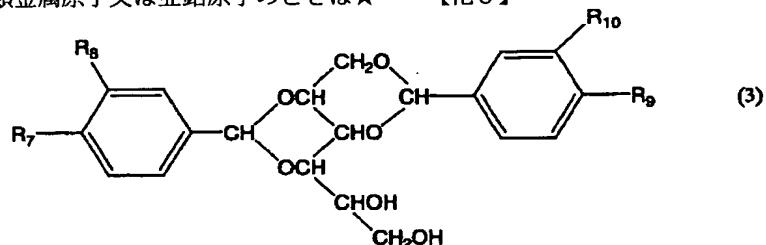


(式(2)において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なるあってもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₂はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表し、pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは★

★0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)で表わされる芳香族有機リン酸エステル金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項4】 結晶核剤がさらに、下記一般式(3)：

【化3】



(式(3)において、R₇及びR₈は、同一又は異なるあってもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。R₉及

びR₁₀は、同一又は異なるあってもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表わされるジベンジリデンソル

ビトール化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項3に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項5】 塩基性無機アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム*

$\text{Li}_a \text{Zn}_b \text{Mg}_c \text{Al}_d (\text{OH})^{a+2b+2c+3d-2}$

(式中、aは0~5.0、bは0~3.0、cは0.1~6.0、dは1.0~8.0を示し、nは0~30を示す。)で表される化合物である、請求項1~5のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項7】 ハイドロタルサイト化合物が、一般式(4)のaが0.1~5であるリチウム含有ハイドロタルサイト化合物である、請求項6のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項8】 さらに含水珪酸マグネシウム(タルク)を含む、請求項1~7のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項9】 含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項8に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1~9のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系樹脂組成物を成形して得られた耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品。

【請求項11】 請求項1~9のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系樹脂組成物を溶融し、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の製造方法。

【請求項12】 金型温度が、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の範囲に温度設定されている、請求項10に記載の耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた引張強度、衝撃強度及び耐熱性を有する成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系樹脂組成物及び該樹脂から得られる耐熱性成形品に関する。さらに本発明は、耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の製造方法に関する。

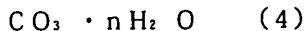
【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性ポリマー及びその成形品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーは融点が $140\text{ }-\text{ }180\text{ }^\circ\text{C}$ と十分に高く、しかも透明性に優れるため、包装材料や透明性を生かした成形品等として大いに期待されている。

【0003】しかしながら、乳酸系ポリマーの射出成形等による容器は、剛性には優れているが、耐熱性が低

* 又はハイドロタルサイト化合物から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項6】ハイドロタルサイト化合物が、下記一般式(4)：



く、あるいは耐熱性と耐衝撃性が共に低く、例えば包装容器では熱湯又は電子レンジを使用することができず、用途が限定されている。

10 【0004】耐熱性を有するには成形加工時に金型冷却を長時間にするか、また、成形後に成形品をアニール処理して高度に結晶化する必要があった。しかし、成形時における長時間の冷却工程は実用的でなく、かつ結晶化が不十分になり易く、また、アニールによる後結晶化は成形品が結晶化する過程で変形しやすい欠点が有る。

【0005】結晶化速度を上げる方法として、例えば、特開昭60-86156号公報には、ポリエチレンテレフタート(PET)の結晶化を促進するため、結晶核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエスチル微粉末を添加することが記載されている。このように、結晶化を促進させるための核剤を添加する方法が知られている。

【0006】一方、生分解性を有するポリマーにこのような添加剤を加える例として、特開平5-70696号公報、特表平4-504731号公報(WO 90/01521号公報)、米国特許5180765号明細書、特表平6-504799号公報、特開平4-220456号公報が挙げられる。

【0007】特開平5-70696号公報には、プラスチック製容器の材料として、ポリ-3-ヒドロキシブチレート/ポリ-3-ヒドロキシバリート共重合体、ポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸のような生分解性プラスチックに、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム、タルクを重量比で10~40%混合することが開示されている。しかし、この技術は多量の無機充填剤の添加により廃棄後の生分解性プラスチックの分解を促進するものであり、ポリマーを結晶化させて耐熱性を向上させるものではない。

【0008】特表平4-504731号公報(WO 90/01521号公報)には、ラクチド熱可塑性プラスチックへの、シリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤の添加により、硬度、強度、温度抵抗性の性質を変えることが記載されており、その実施例には、L、DL-ラクチド共重合体に核剤として乳酸カルシウム5重量%を温度 $170\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱ロールで5分間ブレンドしたところ、そのシートは剛性、強度がありかつ疊っていて、結晶化度が増加したことが記載されている。

【0009】特表平6-504799号公報には、核剤として乳酸塩、安息香酸塩が記載されており、その実施例には、ポリラクチドコポリマーに1%の乳酸カルシウ

ムを配合し、2分間の滞留時間で約85℃に保持した型で射出成形したが、結晶化が不十分のため、更に型中ににおいて約110～135℃でアニーリングした例が記載されている。

【0010】特開平8-193165号公報には、実際に乳酸系ポリマーに核剤として通常のタルク、シリカ、乳酸カルシウム等を使用して射出成形を試みたが、結晶化速度が遅く、また成型物が脆いため、実用に耐えうる成形物を得ることができない。従って、このような乳酸系ポリマーは、通常のタルク、シリカ等を用いて一般の射出成形、ブロー成形、圧縮成形に使用しても、結晶化速度が遅く、得られる成形物の実用耐熱性が100℃以下と低く耐衝撃性も強くないために用途面に制約があると記載されている。

【0011】特開平4-220456号公報には、核剤としてポリグリコール酸及びその誘導体をポリL-ラクチド等に加え、結晶化速度を上昇させることにより、射出成形サイクル時間を短縮させ、かつ、優れた力学的性質を有することが記載されている。射出成形の例として、核剤なしの場合の結晶化温度は、冷却時間60秒で22.6%、核剤添加で45.5%が例示されている。しかし、特開平8-193165号公報によると、実際に乳酸系ポリマーに核剤を入れないで射出成形を試みた所、特開平4-220456号公報に記載されているような、金型温度がガラス転移温度以上の条件では、成形することができなかつたと記載されている。

【0012】特開2001-226571号公報には、実際に乳酸系ポリマーに核剤としてソルビトール化合物、リン酸エステル金属塩を使用して熱収縮性フィルムを加工し、その加熱収縮特性を改善したと記載されている。しかし核剤としては、単一のものを使用しており、*

*併用系ではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、優れた引張強度、衝撃強度及び耐熱性を有する成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、耐熱性に優れ、引張強度及び衝撲強度にも優れるポリ乳酸系樹脂組成物からなる成形品を提供することにある。さらに、本発明の目的は、ポリ乳酸系樹脂組成物から、耐熱性に優れ、引張強度及び衝撲強度にも優れるポリ乳酸系樹脂成形品を製造する方法を提供することにある。

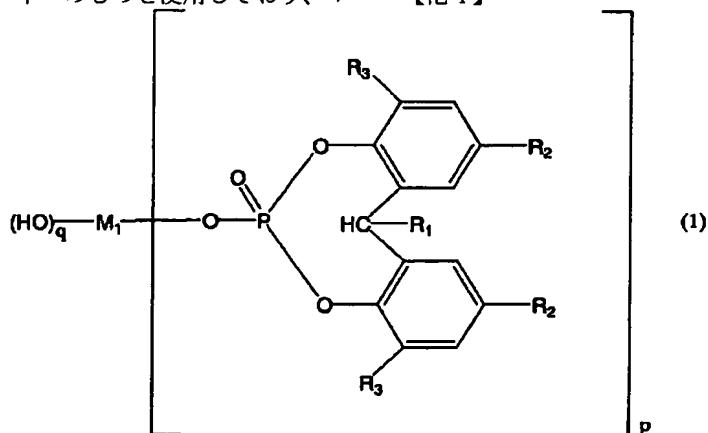
【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、結晶核剤として芳香族有機リン酸エステル金属塩及び塩基性無機アルミニウム化合物を用いて、さらに必要に応じてジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩のうちの少なくとも1種を用いて、さらには必要に応じてタルクを用いることにより、上記目的を達成し得ることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち本発明は、乳酸系ポリマー100重量部に、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩0.01～5.0重量部および塩基性無機アルミニウム化合物0.01～5.0重量部を含み、好ましくは走査型示差熱量計(DSC)における結晶化ピーク温度が90～120℃であり、その結晶化熱量が20J/g以上であるポリ乳酸系樹脂組成物である。

【0016】本発明は、リン酸エステル金属塩が、下記一般式(1)又は(2)：

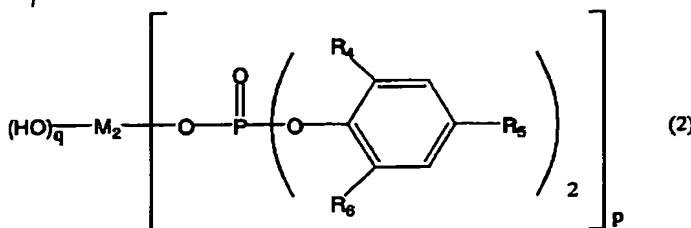
【化4】



(式(1)において、R₁は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R₂及びR₃は、同一又は異なるてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₁はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)

を表し、pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)

【化5】

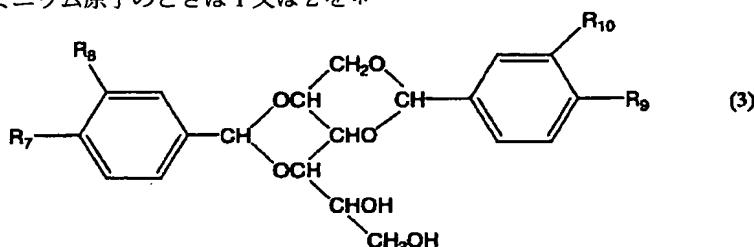


(式(2)において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なるあっててもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₂はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表し、pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を*)

*表す。)で表わされる芳香族有機リン酸エステル金属塩の少なくとも1種を含む、前記のポリ乳酸系樹脂組成物である。

【0017】本発明は、結晶核剤がさらに、下記一般式(3)：

【化6】



(式(3)において、R₇及びR₈は、同一又は異なるあっててもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。R₉及びR₁₀は、同一又は異なるあっててもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表わされるジベンジリデンソルビトール化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含む、前記のポリ乳酸系樹脂組成物である。

【0018】本発明は、結晶核剤に加えさらに、含水珪酸マグネシウム(タルク)を含む、前記のポリ乳酸系樹脂組成物である。本発明は、含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径が、10μm以下である、前記のポリ乳酸系樹脂組成物である。

【0019】本発明は、前記のいずれかのポリ乳酸系樹脂組成物を成形して得られた耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品である。

【0020】本発明は、前記のいずれかのポリ乳酸系樹脂組成物を溶融し、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の製造方法である。

【0021】本発明は、金型温度が、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の範囲に温度設定されている、前記の耐熱性ポリ乳

酸系樹脂成形品の製造方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明において乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸ホモポリマーの他、ポリ乳酸コポリマーを含む。また、ポリ乳酸ホモポリマー及び/又はポリ乳酸コポリマーを主体とするブレンドポリマーであっても良い。

【0023】乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、一般に5万～50万、好ましくは10万～25万である。重量平均分子量が5万未満では、実用上必要な物性が得られず、一方、重量平均分子量が50万を超えると、成形性が悪くなり易い。

【0024】また、乳酸系ポリマーにおけるL-乳酸単位及びD-乳酸単位の構成モル比L/Dは、100/0～0/100のいずれであっても良いが、高い融点を得るにはL-乳酸あるいはD-乳酸のいずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL-乳酸あるいはD-乳酸のいずれかの単位を90モル%以上含むことが好ましい。

【0025】乳酸コポリマーは、乳酸モノマー又はラクチドと共に重合可能な他の成分とが共重合されたものである。このような他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0026】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソ

フタル酸等が挙げられる。

【0027】多価アルコールの例としては、ビスフェノールにエチレンオキサイドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。

【0028】ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0029】ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カブロラクトングリコリド、 ϵ -カブロラクトン、 β -ブロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -又は γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0030】乳酸系ポリマーは、従来公知の方法で合成されるものである。すなわち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集第44巻、3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、又は乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。

【0031】直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。また、開環重合を行う場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物のいずれのラクチドを用いても良い。

【0032】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)、及びMakromol Chem., 187, 1611-1628 (1986)等の文献に様々に記載されている。

【0033】この重合反応に用いる触媒は、特に限定されるものではないが、公知の乳酸重合用触媒を用いることができる。例えば、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカブリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフトエ酸スズ、 β -ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトラブロビルチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス(III)等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。

【0034】これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001~5重量%程度である。

【0035】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100~220℃の温度で行うことができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行うことも好ましい。

【0036】ブレンドポリマーとは、ポリ乳酸ホモポリマー及び/又は乳酸コポリマーとポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルとを混合、溶融して得られた混合物であり、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルのブレンドにより成形品に柔軟性、耐衝撃性を付与することができる。ブレンドの重量割合は、通常、ポリ乳酸ホモポリマー及び/又は乳酸コポリマー100重量部に対して、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル10~100重量部程度である。

【0037】本発明において、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル(以下、単に「脂肪族ポリエステル」とい

う)は、1種のポリマー又は2種以上のポリマーの複合でも良く、例えばポリマーとしては、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分とからなるポリマーや、 ϵ -カブロラクトンなど環状無水物を開環重合して得られた脂肪族ヒドロキシカルボン酸ポリマーなどが挙げられる。これらを得るには、直接重合して高分子量物を得る方法と、オリゴマー程度に重合した後、鎖延長剤等で高分子量物を得る間接的な方法がある。また脂肪族ポリエステルは、主として上記脂肪族モノマー成分を含んで構成されるポリマーであれば、共重合体であってもよく、あるいは他樹脂との混合物であってもよい。

【0038】本発明に使用される脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの化合物、又はこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのグリコール系化合物、及びこれらの誘導体が一般的である。これらの脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールはいずれも、炭素数2~10のアルキレン基、シクロ環基又はシクロアルキレン基をもつモノマー化合物である。これら脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの中から選択されたモノマー化合物の縮重合により脂肪族ポリエステルが製造される。カルボン酸成分或いはアルコール成分のいずれにおいても、2種以上用いても構わない。

【0039】また、溶融粘度の向上のためにポリマー中に分岐を設ける目的で、脂肪族ポリエステルの成分として、3官能以上の多官能のカルボン酸、アルコール或いはヒドロキシカルボン酸を用いても構わない。これらの

成分は、多量に用いると得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造をもったミクロゲルを生じる場合がある。従って、これら3官能以上の成分は、ポリマー中に含まれる割合はごくわずかで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右するものではない程度に含まれる。多官能成分としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸或いはペントエリスリットやトリメチロールプロパンなどを用いることができる。

【0040】脂肪族ポリエステルの製造方法のうち、直接重合法は、上記の化合物を選択して化合物中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら高分子量物を得る方法である。また、間接重合法は、上記化合物を選択してオリゴマー程度に重合した後、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を使用して高分子量化する方法である。あるいはカーボネート化合物を用いて脂肪族ポリエステルカーボネートを得る方法がある。

【0041】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、乳酸系ポリマー100重量部に、リン酸エステル金属塩および塩基性無機アルミニウム化合物各々0.01~5.0重量部を含む。

【0042】本発明において結晶核剤は、特に種類は限定されないが、前記一般式(1)又は(2)で表わされる芳香族有機リン酸エステル金属塩の少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0043】式(1)において、R₁は水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。R₁で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、イソブチルなどが挙げられる。R₂及びR₃は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表す。R₂及びR₃で示される炭素原子数1~12のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、アミル、第3アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第3オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、第3ドデシルなどが挙げられる。M₁は、Li、Na、K等のアルカリ金属原子、Mg、Ca等のアルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表す。pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。

【0044】式(1)で表されるリン酸エステル金属塩

のうち、好ましいものとしては、例えば、R₁:H、R₂:t-ブチル基、R₃:t-ブチル基のものが挙げられる。

【0045】式(2)において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表す。R₄、R₅及びR₆で示される炭素原子数1~12のアルキル基としては、式(1)におけるR₂及びR₃で挙げたのと同様のアルキル基が例示される。M₂は、Li、Na、K等のアルカリ金属原子、Mg、Ca等のアルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表す。pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。

【0046】式(2)で表されるリン酸エステル金属塩のうち、好ましいものとしては、例えば、R₄:メチル基、R₅:t-ブチル基、R₆:メチル基のものが挙げられる。

【0047】リン酸エステル金属塩のうち市販されているものとしては、例えば旭電化工業(株)製アデカスターNA-10、NA-11、NA-21、NA-30、NA-35等があり、それぞれの使用目的に応じて種類、グレードを任意に選択することができる。

【0048】芳香族有機リン酸エステル金属塩の合成方法は特に限定されるものではなく、公知のいかなる方法により合成されたものでもよい。

【0049】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、結晶核剤として、前記芳香族有機リン酸エステル金属塩および塩基性無機アルミニウム化合物の他に、さらに、前記一般式(3)で表わされるジベンジリデンソルビトール化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含むことも好ましい。

【0050】ジベンジリデンソルビトール化合物を表す式(3)において、R₇及びR₈は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1~4のアルキル基を表す。R₇及びR₈で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、アミル、第3アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第3オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、第3ドデシルなどが挙げられ、メチル基が好ましい。R₉及びR₁₀は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1~4のアルキル基を表す。R₉及びR₁₀で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、R₇及びR₈で挙げたのと同様のアルキル基が例示され、メチル基が好ましい。ジベンジリデンソルビトール化合物としては、R₇:メチル基、R₈:H、R₉:メチル基、R₁₀:Hのものが好ましい。

【0051】本発明に用いられる塩基性無機アルミニウ

ム化合物とは、酸性物質の吸着能を有する無機アルミニウム化合物であり、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、下記式で表されるハ*



(式中、aは0~5.0、bは0~3.0、cは0.1~6.0、dは1.0~8.0を示し、nは0~30を示す。)

【0053】本発明に用いられるハイドロタルサイト化合物としては、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特開昭61-174270号公報、特開平6-248109号公報などに記載の公知の方法を例示することができる。また、本発明においては、その結晶構造、結晶粒子径などに制限されることなく使用することが可能である。ハイドロタルサイト化合物としては、前記一般式(4)で表される化合物が好ましく、特にリチウムを含有する化合物が好ましい。具体的には、 $\text{Li}_{1.8} \text{Mg}_{0.6} \text{Al}_4 (\text{OH})_{18} \text{CO}_3 \cdot 3.6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.2} \text{Al}_4 (\text{OH})_{14} \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.6} \text{Mg}_{1.2} \text{Al}_4 (\text{OH})_{14} \text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.4} \text{Mg}_{0.3} \text{Al}_4 (\text{OH})_{13} \text{CO}_3 \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.2} \text{Mg}_{2.4} \text{Al}_2 (\text{OH})_{12} \text{CO}_3 \cdot 3.3 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{2.4} \text{Mg}_{0.8} \text{Al}_6 (\text{OH})_{20} \text{CO}_3 \cdot 5.2 \text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。また、市販品としては富士化学株式会社製のLMAが挙げられる。

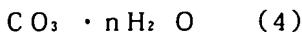
【0054】また、上記ハイドロタルサイト化合物の表面をステアリン酸のごとき高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩のごとき高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩のごとき有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル又はワックスなどで被覆したものも使用できる。

【0055】本発明に用いられる脂肪族カルボン酸金属塩を構成する脂肪族カルボン酸としては、例えば、オクチル酸、ネオオクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ベヘン酸、トリアコantan酸などの炭素原子数8~30の脂肪族カルボン酸などが挙げられる。また脂肪族カルボン酸金属塩を構成する金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属；その他の金属としては、アルミニウム、鉛、亜鉛などが挙げられる。これらは、塩基性であっても中性塩であってもよいが、好ましくは中性塩がよい。

【0056】本発明において結晶核剤として用いられる前記芳香族有機リン酸エステル金属塩および塩基性無機アルミニウム化合物の添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、各々0.01~5.0重量部であり、好ましくは0.1~3重量部である。結晶核剤量が0.

* イドロタルサイト類等が挙げられ、その粒径及び結晶水の有無にかかわらずに用いることができる。

【0052】



0.1重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、一方、5.0重量部を越えるとポリ乳酸系樹脂からの成形品の物性が低下するため好ましくない。結晶核剤として、前記芳香族有機リン酸エステル金属塩および塩基性無機アルミニウム化合物の他に、さらに、前記ジベンジリデンソルビトール化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を追加成分として用いる場合には、これらの使用割合は特に限定されることなく任意である。例えば、結晶核剤の全体量のうち、前記芳香族有機リン酸エステル金属塩を20~80重量%程度用いて、残部を追加成分とするよ。結晶核剤の添加量及び使用割合は、乳酸系ポリマーの種類や、目的の成形品に応じて適宜選択される。

【0057】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物には、特に種類は限定されないが、さらに含水珪酸マグネシウム(タルク)が好ましい。

【0058】含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径は10μm以下であることが好ましく、1~5μmであることがより好ましい。10μmを超える平均粒子径のタルクを用いても効果はあるが、10μm以下の場合はより結晶核の形成促進効果が高く、成形品の耐熱性がより向上できる。

【0059】含水珪酸マグネシウム(タルク)の配合量は、0.01~5.0重量部とすることが好ましく、0.01~3.0重量部とすることがより好ましい。

0.01重量部未満の配合量では、添加の効果があまり得られず、5.0重量部以上の配合量とすると、樹脂組成物に白濁が生じることがある。

【0060】本発明において、乳酸系ポリマーに結晶核剤の各添加剤成分を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行うことができる。例えば、乳酸系ポリマー粉末あるいはペレットと添加剤各成分とをそれぞれドライブレンドで混合してもよく、添加剤成分の一部をプリブレンドして他の成分を後でドライブレンドしても構わない。例えば、ミルロー、バンバーリーミキサー、スーパーミキサー等を用いて混合し、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混練すれば良い。この混合混練は、通常120~220℃程度の温度で行われる。また、乳酸系ポリマーの重合段階で、添加剤成分を添加しても構わない。また、添加剤各成分を高濃度で含有するマスターbatchを生成し、これを乳酸系ポリマーに添加する方法などを用いることができる。

【0061】さらに本発明におけるポリ乳酸系樹脂組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フラー、帶電防止剤、離型剤、香料、滑剤、

難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤、他の核形成剤等の各種添加剤が配合されていても良い。

【0062】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化ピーク温度が90～120℃、好ましくは95～115℃であり、その結晶化熱量が20J/g以上、好ましくは21J/g以上である。結晶化熱量の上限値は特に定められないが、60J/g程度である。この結晶化ピーク温度が90℃未満であると、成形加工時の冷却時間が長くなり、一方、結晶化ピーク温度が120℃を超えると、金型温度が高く冷却時間が長くなり、いずれも成形サイクルが長くなる。また、この結晶化熱量が20J/g未満であると、結晶化可能温度での成形性が悪くなり、また得られる成形品の耐熱性が劣り、引張強度、衝撃強度も劣る。

【0063】本発明は、上記ポリ乳酸系樹脂組成物から得られる耐熱性成形品及びその製造方法にも関する。

【0064】ポリ乳酸系樹脂組成物を結晶化するには、成形物を結晶化可能な温度でアニーリングする方法があるが、アニーリングの結晶化過程で成形品が変形しやすい欠点がある。そこで、ポリ乳酸系樹脂組成物組成物を成形するときに、成形金型を結晶化可能な温度に設定し、一定時間保持する方法が考えられる。

【0065】本発明においては、ポリ乳酸系樹脂組成物を溶融し、結晶化可能な温度すなわち走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下ガラス転移温度以上の温度範囲、好ましくは結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の温度範囲に設定された成形機の金型に充填し一定時間保持することにより、結晶化させながら成形する。本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、上述のように結晶核剤を含んで構成されているので、金型内にて結晶化が完了し、耐熱性及び耐衝撃性に優れたポリ乳酸系樹脂成形品が得られる。

【0066】金型温度の設定は、成形するポリ乳酸系樹脂組成物の種類により異なるので、あらかじめDSC法により結晶化温度(結晶化ピーク温度、結晶化開始温度、結晶化終了温度)を測定し、結晶化開始温度以下ガラス転移温度以上の温度範囲、好ましくは結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の温度範囲とする。この温度範囲であれば、容易に結晶化し、さらには寸法精度の良い成形品を得ることができる。この範囲をはずれると、結晶化が遅くなり、成形時の固化時間も長くなるため实用上適さない。

【0067】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物を成形するに際しては、一般的のプラスチックと同様の射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を行うことができ、棒、ピン、容器等の各種成形品を容易に得ることができる。

【0068】本発明及び以下の実施例において、乳酸系ポリマーの重量平均分子量(Mw)はGPC分析によるポリスチレン換算値、結晶化温度及び結晶化熱量は走査

型示差熱量計(島津製作所製、DSC-60)により、ペレットのサンプル量10mgを50℃/minで室温から200℃まで昇温後、5分間保持したサンプルを5℃/minの降温速度で測定した。また引張試験は、JIS K 7113(1号試験片)に、アイソット衝撃試験は、JIS K 7110(ノッチ付き2号試験片)にそれぞれ準じた。

【0069】本発明において、耐熱性の指標は、JIS K 7207A法の高荷重たわみ温度を用いた。高荷重たわみ温度とは、加熱浴槽中の試験片に1.8MPaの曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度をいう。本発明の耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の高荷重たわみ温度は、結晶核剤の添加量によって異なるが、例えば家電用品の比較的高温にさらされないような部品においても、実用上80℃以上あり、90℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましい。上限は定められないが、140℃程度である。

【0070】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0071】【実施例1】表1に示す配合成分をドライブレンドし、200℃の二軸混練押出機にて平均4分間溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、切断し、結晶核剤を含む乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は105℃、結晶化開始温度は116℃、結晶化終了温度は95℃、結晶化熱量は35J/gであった。

【0072】得られたペレットを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を100℃、冷却時間を4.5secに保ち、射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0073】【実施例2】表1に示す配合成分を用いた以外は、実施例1と同様にして乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は114℃、結晶化開始温度は125℃、結晶化終了温度は104℃、結晶化熱量は33J/gであった。得られたペレットから、実施例1と同様にして射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0074】【実施例3】表1に示す配合成分を用いた以外は、実施例1と同様にして乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は99℃、結晶化開始温度は104℃、結晶化終了温度は83℃、結晶化熱量は28J/gであった。得られたペレットから、実施例1と同様にして射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0075】[実施例4]表1に示す配合成分を用いた以外は、実施例1と同様にして乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は112℃、結晶化開始温度は122℃、結晶化終了温度は101℃、結晶化熱量は42J/gであった。得られたペレットから、実施例1と同様にして射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0076】[実施例5]表1に示す配合成分を用いた以外は、実施例1と同様にして乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は100℃、結晶化開始温度は105℃、結晶化終了温度は96℃、結晶化熱量は25J/gであった。得られたペレットから、実施例1と同様にして射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0077】[比較例1]表1に示すように成分としてのポリ乳酸を200℃の二軸混練押出機にて平均4分間溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、切断し、ポリ乳酸のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は99℃、結晶化開始温度は112℃、結晶化終了温度は85℃、結晶化熱量は15J/gであった。

* 【0078】得られたペレットを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を100℃、冷却時間を45secに保った条件で射出成形を行ったが、脱型できなかった。得られたペレットを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を40℃、冷却時間を45secに保ち、射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0079】[比較例2]表1に示す配合成分を用いた以外は、実施例1と同様にして乳酸系ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットのDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は101℃、結晶化開始温度は115℃、結晶化終了温度は90℃、結晶化熱量は16J/gであった。

【0080】得られたペレットを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を100℃、冷却時間を45secに保った条件で射出成形を行ったが、脱型できなかった。得られたペレットを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を40℃、冷却時間を45secに保ち、射出成形によりJIS物性評価用試験片を得た。これら試験片の評価結果を表2に示す。

【0081】

【表1】

*

化合物	実施例1 重量部	実施例2 重量部	実施例3 重量部	実施例4 重量部	実施例5 重量部	比較例1 重量部	比較例2 重量部
ポリ乳酸(島津製作所製「ラクティ」 Mw=160,000)	100	100	100	100	100	100	100
1・3, 2・4-ジ(p-メチルベンジリデンソルビトル)	-	-	-	-	0.2	-	1
アルミニウムビス(2,2'-メチレンビス-4,6-ジ第3ブチルフェニルホスフェート)ハイドロキサイド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
ミリスチン酸リチウム	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-
ハイドロタルサイト化合物	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	-	-
微粉タルク(日本タルク製「ミクロエースP-6J」)	-	1	-	1	-	-	-

*1 : Li_{1.8}Mg_{0.6}Al₄(OH)₁₈CO₃·3·6H₂O

【0082】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
結晶化ピーク温度 (°C)	105	114	99	112	100	99	101
結晶化熱量 (J/g)	35	33	28	42	25	15	16
高荷重たわみ温度 (°C)	110	119	107	118	107	58	58
引張強度 (MPa)	72	72	72	72	73	63	63
引張弾性率 (MPa)	3,188	3,258	3,214	3,264	3,230	2,643	2,655
アイソット 衝撃強度 (kJ/m²)	3.1	3.3	3.0	3.3	3.1	2.6	2.7

【0083】表1及び表2から、実施例1～5では本発明に合致した乳酸系ポリマー組成物を用いて射出成形品を得たので、いずれの成形品も耐熱性、引張強度、引張弾性率、アイソット衝撃強度に優れていた。実施例2及び4では、乳酸系ポリマー組成物中に結晶核剤に加えタルクが配合されたので、より高い耐熱性が得られた。一方、比較例1では、結晶核剤が配合されておらず、成形性が悪く、成形品の耐熱性が劣り強度も劣っていた。比較例2では、結晶核剤は配合されたが、結晶化熱量が小さいため、成形性が悪く、成形品の耐熱性が劣り強度も劣っていた。

【0084】

* 【発明の効果】本発明によれば、乳酸系ポリマーに結晶核剤をブレンドすることにより、引張強度や衝撃強度を低下させることなく乳酸系ポリマーの結晶化速度を速くできる。さらに、この乳酸系ポリマー組成物を金型内にて結晶化処理することにより、耐熱性に優れた成形品が得られる。

【0085】本発明によれば、優れた引張強度、衝撃強度及び耐熱性を有する成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系樹脂組成物が提供され、引張強度及び衝撃強度に優れる耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品、及び耐熱性ポリ乳酸系樹脂成形品の簡単な生産効率の高い製造方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K	3/34	C 0 8 K	3/34
	5/1575		5/1575
	5/521		5/521
// B 2 9 K	67:00	B 2 9 K	67:00
(72) 発明者	飛田 悅男 埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内	(72) 発明者	奥山 久嗣 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内
(72) 発明者	幸野 俊則 埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内	F ターム(参考)	4F071 AA43 AB18 AB21 AB26 AB30 AC15 AF13 AF15 AF22 AF45 AH04 AH05 BB03 BB05 BB06 BC04
(72) 発明者	浦山 裕司 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内	4F202 AA24A AA24D AB08 AB16 AB22 AR06 CA11 CB01 CN01	
(72) 発明者	金森 健志 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内	4F206 AA24A AA24D AB08 AB16 AB22 AR06 JA07 JF01 JF02 JN43	
		4J002 CF181 DE147 DE247 DJ047 EW046 CG01 CG02	

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192883

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 45/73
B29C 45/78
C08J 5/00
C08K 3/18
C08K 3/34
C08K 5/1575
C08K 5/521
// B29K 67:00

(21)Application number : 2001-400252 (71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2001 (72)Inventor : NAKAZAWA KENJI

HIDA ETSUO
KONO TOSHINORI
URAYAMA YUJI
KANAMORI KENJI
OKUYAMA HISATSUGU

**(54) POLYLACTIC ACID-BASED RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE AND
METHOD FOR PRODUCING THE MOLDED ARTICLE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid-based resin composition from which a molded article having excellent tensile strength, impact strength and heat resistance is obtained in good moldability and the heat resistant polylactic acid-based resin molded article from the composition and to provide a method for producing the molded article.

SOLUTION: This polylactic acid-based resin composition comprises 100 pts.wt. lactic acid-based polymer, 0.01-5.0 pts.wt. phosphate metal salt and 0.01-5.0 pts.wt. basic inorganic aluminum compound. This method for producing the molded article comprises melting the polylactic acid-based resin composition, filling the melted resin composition into a mold of a molding machine in which the molding temperature is set to a temperature not higher than a crystallization initiation temperature in DSC and not lower than the glass transition temperature and molding the resin composition while crystallizing the resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

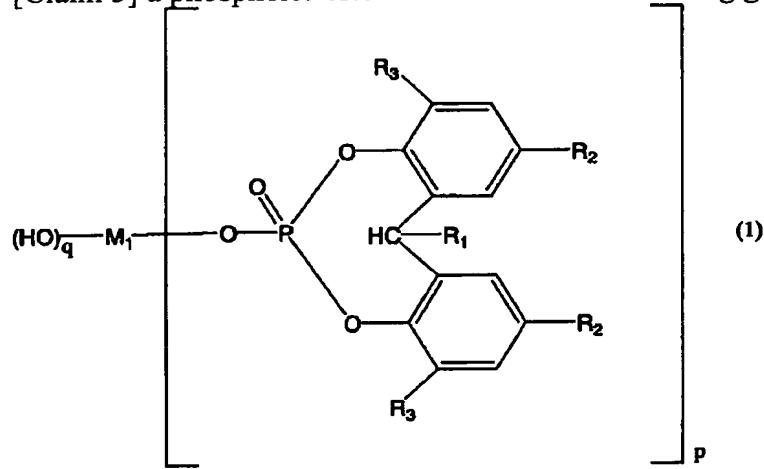
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polylactic acid system resin constituent which contains the phosphoric ester metal salt 0.01 - the 5.0 weight sections, and the basic inorganic aluminium compound 0.01 - the 5.0 weight sections in the lactic-acid system polymer 100 weight section.

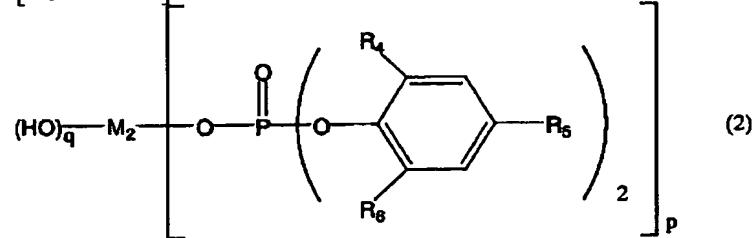
[Claim 2] The polylactic acid system resin constituent whose crystallization peak temperature [in / including the crystalline-nucleus agent 0.01 - the 5.0 weight sections / to the lactic-acid system polymer 100 weight section / a scanning differential calorimeter (DSC)] is 90-120 degrees C and the amount of heat of crystallization of whose is 20 or more J/g.

[Claim 3] a phosphoric ester metal salt -- the following general formula (1) or (2): -- [Formula 1]



(In a formula (1), R1 expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4. R2 and R3) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M1 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M1 When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and when M1 is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

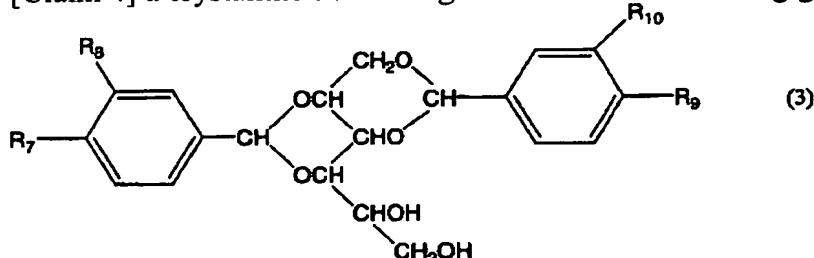
[Formula 2]



(In a formula (2) R4, R5, and R6) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M2 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing

-- q -- M2 the time of being an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom -- 0 -- expressing -- M2 When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed. The polylactic acid system resin constituent containing at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed according to claim 1 or 2.

[Claim 4] a crystalline-nucleus agent -- further -- following general formula (3): -- [Formula 3]



in a formula (3), R7 and R8 are the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R9 and R10 is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R9 And at least one side of R10 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. Polylactic acid system resin constituent containing at least one sort chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound and aliphatic-carboxylic-acid metal salt which are expressed according to claim 3.

[Claim 5] The polylactic acid system resin constituent according to claim 4 whose basic inorganic aluminium compound is at least one sort chosen from an aluminum hydroxide, an aluminum oxide, aluminum carbonate, or a hydrotalcite compound.

[Claim 6] A hydrotalcite compound is following general formula (4):
 $Lia\ Znb\ MgC\ Ald.\ (OH)$
 $a+2b+2c+3d-2CO_3$ and nH_2O (4)

(-- in 0-3.0c, 0.1-6.0d show [a / 0-5.0b] 1.0-8.0 among a formula, and n shows 0-30.) -- polylactic acid system resin constituent given in any 1 term of the claims 1-5 which are the compounds expressed.

[Claim 7] The polylactic acid system resin constituent of claim 6 whose hydrotalcite compound is a lithium content hydrotalcite compound whose a of a general formula (4) is 0.1-5.

[Claim 8] A polylactic acid system resin constituent given in any 1 term of the claims 1-7 which furthermore contain a water magnesium silicate (talc).

[Claim 9] The polylactic acid system resin constituent according to claim 8 whose mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc) is 10 micrometers or less.

[Claim 10] Heat-resistant polylactic acid system resin mold goods which fabricated the polylactic acid system resin constituent of a publication in any 1 term of the claims 1-9, and were obtained.

[Claim 11] The manufacture approach of the heat-resistant polylactic acid system resin mold goods which fuse the polylactic acid system resin constituent of a publication in any 1 term of the claims 1-9, and are characterized by fabricating filling up the metal mold of the making machine by which temperature setting out was carried out, and crystallizing the range more than the below crystallization initiation temperature glass transition temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[Claim 12] The manufacture approach of heat-resistant polylactic acid system resin mold goods according to claim 10 that temperature setting out of the die temperature is carried out in the range beyond the below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPR are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the heat-resistant mold goods obtained from the polylactic acid system resin constituent and this resin with which the mold goods which have tensile strength, the outstanding impact strength, and outstanding thermal resistance are obtained with a sufficient moldability. Furthermore, this invention relates to the manufacture approach of heat-resistant poly(lactic acid) system resin mold goods.

[Description of the Prior Art] In recent years, from the standpoint of natural environment protection, the biodegradability polymer decomposed in natural environment and its mold goods are called for, and research of spontaneous decomposition nature resin, such as aliphatic series polyester, is done actively. Especially a lactic-acid system polymer has the melting point fully as high as 140-80 degrees C, and since it moreover excels in transparency, it is expected very much as a cast which employed wrapping and transparency efficiently.

[0003] However, although the container by injection molding of a lactic-acid system polymer etc. is excellent in rigidity, thermal resistance is low, or both thermal resistance and shock resistance are low, for example, in the container, boiling water or a microwave oven cannot be used, but the application is limited.

[0004] In having thermal resistance, die cooling needed to be made into long duration at the time of fabrication, or annealing treatment of the mold goods needed to be carried out after shaping, and it needed to crystallize to altitude. However, the cooling process of the long duration at the time of shaping is not practical, crystallization tends to become inadequate, and post-crystallization by annealing has the fault which is easy to transform in the process which mold goods crystallize.

[0005] As an approach of gathering a crystallization rate, in order to promote crystallization of poly(ethylene terephthalate) (PET), adding all the aromatic polyester impalpable powder that makes a terephthalic acid and resorcinol the main configuration units as a crystalline-nucleus agent is indicated by JP,60-26156,A. Thus, the approach of adding the nucleating additive for promoting crystallization is learned.

[0006] JP,5-70696,A, the Patent Publication Heisei No. 504731 [four to] official report (WO No. 90/01521 official report), a U.S. Pat. No. 5180765 number specification, the Patent Publication Heisei No. 504799 [six to] official report, and JP,4-220456,A, are mentioned as an example which adds such an additive to the polymer which has biodegradability on the other hand.

[0007] Mixing a calcium carbonate with a mean particle diameter of 20 micrometers or less and talc 10 to 40% by the weight ratio as an ingredient of the container made from plastics to Polly 3-hydroxy butyrate / Polly 3-hydroxy BARIRETO copolymer, the poly caprolactone, or a biodegradable plastic like poly(lactic acid) is indicated by JP,5-70696,A. However, this technique promotes decomposition of the biodegradable plastic after abandonment by addition of a lot of inorganic bulking agents, crystallizes a polymer, and does not raise thermal resistance.

[0008] In the Patent Publication Heisei No. 504731 [four to] official report (WO No. 90/01521 official report) By addition of the silica to lactide thermoplastics, and a bulking agent of an inorganic compound like a kaolinite Changing the property of a degree of hardness, reinforcement, and temperature resistance is indicated. In the example When 5 % of the weight of calcium lactates is

blended for 5 minutes with a heating roller with a temperature of 170 degrees C as a nucleating additive to L and DL-lactide copolymer, it is indicated that the sheet has rigidity and reinforcement, and has bloomed cloudy, and degree of crystallinity increased.

[0009] Although injection molding was carried out to the Patent Publication Heisei No. 504799 [six to] official report with the mold which the lactate and the benzene are indicated as a nucleating additive, blended 1% of calcium lactate with the example at the poly lactide copolymer, and was held at about 85 degrees C by the residence time for 2 minutes, since crystallization is inadequate, the example which carried out annealing at about 110-135 degrees C into the mold further is indicated.

[0010] Although injection molding was actually tried as a nucleating additive to the lactic-acid system polymer at JP,8-193165,A using usual talc, the silica, the calcium lactate, etc., since molding is weak, the moldings which can be equal to practical use cannot be obtained slow [a crystallization rate]. Therefore, even if it uses such a lactic-acid system polymer for general injection molding, blow molding, and compression molding using usual talc, a silica, etc., a crystallization rate is slow, and the practical use thermal resistance of the moldings obtained is indicated that an application side has constraint with 100 degrees C or less since it is low and shock resistance is not strong, either.

[0011] By adding poly(glycolic acid and its derivative to a Pori L-lactide etc. as a nucleating additive, and raising a crystallization rate, injection molding cycle time amount is shortened in JP,4-220456,A, and having the outstanding mechanical property is indicated. As an example of injection molding, as for the crystallization temperature in the case of having no nucleating additive, 45.5% is illustrated by nucleating additive addition 22.6% in cooldown delay 60 seconds. However, according to JP,8-193165,A, the place which tried injection molding without actually putting a nucleating additive into a lactic-acid system polymer, and a die temperature which is indicated by JP,4-220456,A are indicated to have not been unable to fabricate on the conditions more than glass transition temperature.

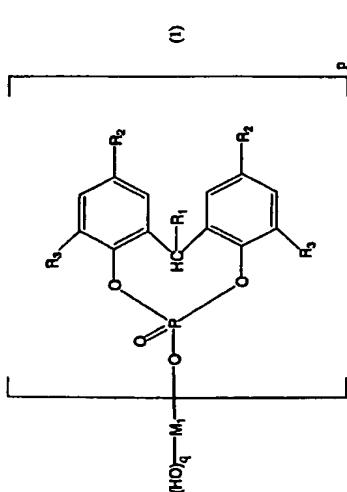
[0012] A heat shrink nature film is actually processed into a lactic-acid system polymer as a nucleating additive using a sorbitol compound and a phosphoric ester metal salt, and it is indicated by JP,2001-226571,A that the heating contraction property has been improved. However, the single thing is used as a nucleating additive and it is not a concomitant use system.

[0013] [Problem(s) to Be Solved by the Invention] The purpose of this invention has the mold goods which solve the problem of the above-mentioned conventional technique and have tensile strength, the outstanding impact strength, and outstanding thermal resistance in offering the poly(lactic acid) system resin constituent obtained with a sufficient moldability. Moreover, the purpose of this invention is to offer the mold goods which consist of a poly(lactic acid) system resin constituent which is excellent in thermal resistance and is excellent also in tensile strength and impact strength. Furthermore, the purpose of this invention is to offer the approach of manufacturing the poly(lactic acid) system resin mold goods which are excellent in thermal resistance and are excellent also in tensile strength and impact strength from a poly(lactic acid) system resin constituent.

[0014] [Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, using an aromatic series organophosphate metal salt and a basic inorganic aluminum compound as a crystalline-nucleus agent, by using talc if needed using at least one sort in a JIBEN zylidene sorbitol compound, a basic inorganic aluminum compound, and an aliphatic-carboxylic-acid metal salt further, this invention persons find out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

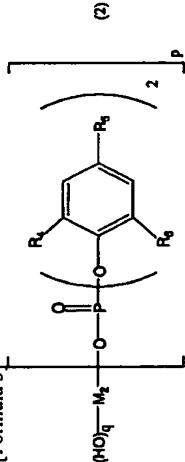
[0015] That is, this invention is a poly(lactic acid) system resin constituent whose crystallization peak temperature [in / including the phosphoric ester metal salt 0.01 - the 5.0 weight sections, and the basic inorganic aluminum compound 0.01 - the 5.0 weight sections / to the lactic-acid system polymer 100 weight section / a scanning differential calorimeter (DSC)] is 90-120 degrees C more preferably as a crystalline-nucleus agent and the amount of heat of crystallization of whose is 20 or more J/g.

[0016] this invention -- a phosphoric ester metal salt -- the following general formula (1) or (2): -- [Formula 4]



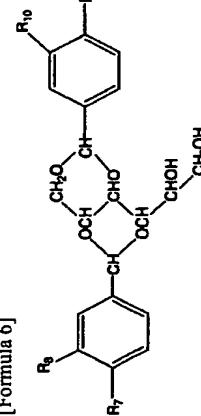
(In a formula (1), R₁ expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4, R₂ and R₃) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same - M1 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M1 When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and when M1 is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[Formula 5]



(In a formula (2) R₄, R₅, and R₆) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same - M2 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M2 the time of being an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom -- 0 -- expressing -- M2 When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed. It is the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituent containing at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed.

[Formula 6] [017] this invention -- a crystalline-nucleus agent -- further -- following general formula (3): --



in a formula (3), R₇ and R₈ are the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R₇ And R₈ At least one side expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R₉ and R₁₀ is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R₉ And at least one side of R₁₀ expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. It is the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituent containing at least one sort chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound and aliphatic-carboxylic-acid

metal salt which are expressed.

[0018] This invention is the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituent which contains a water magnesium silicate (talc) further in addition to a crystalline-nucleus agent. This invention is the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituent whose mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc) is 10 micrometers or less.

[0019] This invention is the heat-resistant poly(lactic acid) system resin constituents, and were obtained. one of the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituents, and were obtained.

[0020] This invention is the manufacture approach of the heat-resistant poly(lactic acid) system resin mold goods which fuse one of the aforementioned poly(lactic acid) system resin constituents, and are characterized by fabricating filling up the metal mold of the making machine by which a temperature setup was carried out, and crystallizing the range more than the below crystallization initiation temperature glass transition temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[0021] This invention is the manufacture approach of the aforementioned heat-resistant poly(lactic acid) system resin mold goods that a temperature setup of the die temperature is carried out in the range beyond the below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[0022] [Embodyment of the Invention] In this invention, a poly(lactic acid) copolymer besides a poly(lactic acid homopolymer is included with a lactic-acid system polymer. Moreover, you may be the blend polymer which makes a subject a poly(lactic acid) homopolymer and/or a poly(lactic acid copolymer. [0023] the weight average molecular weight of a lactic-acid system polymer -- general -- 50,000-500,000 -- it is 100,000-250,000 preferably. The physical properties which need weight average molecular weight practically less than 50,000 are not acquired, but on the other hand, if weight average molecular weight exceeds 500,000, a moldability will tend to worsen.

[0024] moreover -- although configuration mole-ratio ratios of length to diameter of the L-lactic acid unit in a lactic-acid system polymer and D-lactic-acid unit may be any of 1/00 / 0/100 -- the high melting point -- obtaining -- the unit of either L-lactic acid or D-lactic acid -- more than 75 mol % and the still higher melting point -- obtaining -- the unit of either L-lactic acid or D-lactic acid -- more than 90 mol % -- containing is desirable.

[0025] Copolymerization of other components with a as copolymerizable lactic-acid copolymer as a lactic-acid monomer or a lactide is carried out. As such other components, the various polyester which consists of the constituent of this versatility and various polyesters, such as dicarboxylic acid with the functional group of two or more ester bonding nature, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, and lactone, various polycarbonates, etc. are mentioned.

[0026] As dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned.

[0027] As an example of polyhydric alcohol, ether glycols, such as aliphatic series polyhydric alcohol, such as aromatic series polyhydric alcohol, such as what carried out the addition reaction of the ethyleneoxide to the bisphenol, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, a glycerol, sorbitol, trimethylol propane, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc. are mentioned.

[0028] As an example of hydroxycarboxylic acid, what is indicated by a glycolic acid, a hydroxy butyl carboxylic acid, and other JP 6-184417 A is mentioned.

[0029] As lactone, glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta-propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0030] A lactic-acid system polymer is conventionally compounded by the well-known approach. namely, JP 7-33861,A, JP 59-96123 A, and the collection of macromolecule debate drafts -- it is compoundable with the 44th volume, the direct dehydration condensation from a lactic-acid monomer 3198 - 3199 pages like a publication, or the ring opening polymerization of a lactic-acid annular dimer lactide.

[0031] When performing direct dehydration condensation, L-lactic acid, D-lactic acid, DL-lactic acid, or which lactic acid of such mixture may be used. Moreover, when performing ring opening polymerization, L-lactide, Glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta

may be used. [0032] composition of a lactide, purification, and polymerization actuation -- a U.S. Pat. No. 4057537 number specification, the open Europe patent application No. 261572 specification, Polymer Bulletin, 14, and 491-495 (1985) -- and -- It is variously indicated by the reference (1986) of Makromol Chem., 187, 1611-1628, etc. [for example,]

[0033] Although especially the catalyst used for this polymerization reaction is not limited, the well-known catalyst for lactic-acid polymerizations can be used for it. For example, lactic-acid tin, tartaric-acid tin, JIKAPURIRU acid tin, dilauryl acid tin, Dipalmitate tin, dioctanoic acid tin, JIOREIN acid tin, alpha-naphthoic-acid tin, Tin system compounds, such as beta-naphthoic-acid tin and octylic acid tin, powder tin, Tin oxide; Zinc dust, zinc halide, a zinc oxide, organic zinc system compound; Titanium system compounds, such as tetra-propyl titanate; Zirconium system compounds, such as zirconium isopropoxide; Antimony system compounds, such as an antimony trioxide; Bisumuth oxide (III) etc. -- bismuth system compound; an aluminum oxide -- Aluminum system compounds, such as aluminum isopropoxide, etc. can be mentioned.

[0034] Also in these, the catalyst which consists of tin or a tin compound is desirable especially from the point of activity. The amount of these catalysts used is about 0.001 - 5 % of the weight to a lactide, when performing ring opening polymerization.

[0035] Under existence of the above-mentioned catalyst, although a polymerization reaction changes with catalyst kinds, it can usually be performed at the temperature of 100-220 degrees C. Moreover, it is also desirable to perform a two-step polymerization like a publication to JP,7-247345,A.

[0036] Blend polymer is the mixture obtained by mixing a polylactic acid homopolymer and/or a lactic-acid copolymer, and aliphatic series polyester other than polylactic acid, and fusing, and the blend of aliphatic series polyester other than polylactic acid can give flexibility and shock resistance to mold goods. The weight rates of a blend are usually aliphatic series polyester 10 other than polylactic acid - 100 weight sections extent to the polylactic acid homopolymer and/or lactic-acid copolymer - 100 weight section.

[0037] In this invention, compound of one sort of polymers or two or more sorts of polymers is sufficient as aliphatic series polyester other than polylactic acid (only henceforth "aliphatic series polyester"), for example, the polymer which consists of an aliphatic-carboxylic-acid component and a fatty alcohol component as a polymer, the aliphatic series hydroxycarboxylic acid polymer obtained by carrying out ring opening polymerization of the cyclic anhydrides, such as epsilon-caprolactone, are mentioned. In order to obtain these, there are an approach of carrying out direct polymerization and obtaining a high molecular weight object, and an indirect method of obtaining a high molecular weight object by a chain elongation agent etc., after carrying out a polymerization to oligomer extent. Moreover, as long as aliphatic series polyester is a polymer constituted mainly including the above-mentioned aliphatic series monomer component, it may be a copolymer or may be mixture with other resin.

[0038] As for the aliphatic series polyester used for this invention, it is desirable to consist of aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diol. As aliphatic series dicarboxylic acid, compounds, such as a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, and dodecanoic acid, or these anhydrides, and a derivative are mentioned. On the other hand, as aliphatic series diol, glycol system compounds, such as ethylene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, and cyclohexane dimethanol, and these derivatives are common. Each of such aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diols are monomer compounds with the alkylene group, cyclo ring machine, or cyclo alkylene group of carbon numbers 2-10. Aliphatic series polyester is manufactured by the condensation polymerization of the monomer compound chosen from these aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diol. In any of a carboxylic-acid component or an alcoholic component, it does not matter even if it uses two or more sorts.

[0039] Moreover, the carboxylic acid, alcohol, or hydroxycarboxylic acid of many organic functions of three or more organic functions may be used as a component of aliphatic series polyester in order to prepare branching into a polymer for improvement in melt viscosity. The polymer which will be obtained if it uses so much has the structure of cross linkage, it may stop being thermoplasticity, and even if these components are thermoplasticity, they may produce the micro gel which had the structure of cross linkage in altitude partially. Therefore, the rates that the component of these three

or more organic functions is contained in a polymer are very few, and are contained in extent which is not what influences the chemical property of a polymer, and a physical property greatly. As a polyfunctional component, a malic acid, a tartaric acid, a citric acid, trimellitic acid, pyromellitic acid or a pen TAERI slit, trimethylol propane, etc. can be used.

[0040] Among the manufacture approaches of aliphatic series polyester, a direct polymerization method chooses the above-mentioned compound, and is included in a compound, or is an approach of obtaining a high molecular weight object, removing the moisture generated during a polymerization. Moreover, after an indirect polymerization method chooses the above-mentioned compound and it carries out a polymerization to oligomer extent, it is the approach of carrying out macromolecule quantification for the purpose of molecular-weight increase using diisocyanate compounds, such as a small amount of chain elongation agent, for example, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, xyllylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate. Or there is a method of obtaining aliphatic series polyester carbonate using a carbonate compound.

[0041] the polylactic acid system resin constituent of this invention contains a phosphoric ester metal salt, and the basic inorganic aluminium compounds of each 0.01 - and the 5.0 weight sections in the lactic-acid system polymer 100 weight section.

[0042] Although especially a class is not limited in this invention, as for a crystalline-nucleus agent, it is desirable that at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed with said general formula (1) or (2) is included.

[0043] It sets at a ceremony (1) and is R1. The alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed. R1 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, isobutyl, etc. are mentioned. R2 And R3 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. R2 And R3 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, amyl, the 3rd amy1, hexyl, heptyl, octyl, iso octyl, the 3rd octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, iso nonyl, DESHIRU, isodecyl, undecyl, dodecyl, the 3rd dodecyl, etc. are mentioned. M1 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkaline-metal atoms, such as Li, Na, and K, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M1. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M1. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0044] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (1), it is R1, for example. : H, R2 : t-butyl, R3 : The thing of t-butyl is mentioned. [0045] A formula (2) -- setting -- R4 and R5 And R6 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. R4 and R5 And R6 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, it is R2 and R3 in a formula (1). The alkyl group same with having mentioned is illustrated. M2 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkali-metal atoms, such as Li, Na, and K, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M2. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M2. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0046] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (2), it is R4, for example. : A methyl group. R5 : t-butyl, R6 : The thing of a methyl group is mentioned. [0047] as what is marketed among phosphoric ester metal salts -- for example, the Asahi Denka Kogyo K. K. make -- there are ADEKA sub NA-10, NA-11, NA-30, and NA-35 grade, and a class and grade can be chosen as arbitration according to each purpose of use.

[0048] Especially the synthetic approach of an aromatic series organophosphate metal salt is not limited, and could be compounded by what kind of well-known approach.

[0049] As for the polylactic acid system resin constituent of this invention, it is also desirable that at least one sort further chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound and aliphatic-carboxylic-acid metal salt, which are expressed with said general formula (3) other than said aromatic series organophosphate metal salt and a basic inorganic aluminium compound as a crystalline-nucleus agent is included.

[0050] the formula (3) showing a JIBEN zylidene sorbitol compound -- setting -- R7 And R8 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the

or more organic functions is contained in a polymer are very few, and are contained in extent which is not what influences the chemical property of a polymer, and a physical property greatly. As a polyfunctional component, a malic acid, a tartaric acid, a citric acid, trimellitic acid, pyromellitic acid or a pen TAERI slit, trimethylol propane, etc. can be used.

[0040] Among the manufacture approaches of aliphatic series polyester, a direct polymerization method chooses the above-mentioned compound, and is included in a compound, or is an approach of obtaining a high molecular weight object, removing the moisture generated during a polymerization. Moreover, after an indirect polymerization method chooses the above-mentioned compound and it carries out a polymerization to oligomer extent, it is the approach of carrying out macromolecule quantification for the purpose of molecular-weight increase using diisocyanate compounds, such as a small amount of chain elongation agent, for example, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, xyllylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate. Or there is a method of obtaining aliphatic series polyester carbonate using a carbonate compound.

[0041] the polylactic acid system resin constituent of this invention contains a phosphoric ester metal salt, and the basic inorganic aluminium compounds of each 0.01 - and the 5.0 weight sections in the lactic-acid system polymer 100 weight section.

[0042] Although especially a class is not limited in this invention, as for a crystalline-nucleus agent, it is desirable that at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed with said general formula (1) or (2) is included.

[0043] It sets at a ceremony (1) and is R1. The alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed. R1 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, isobutyl, etc. are mentioned. R2 And R3 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. R2 And R3 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, amyl, the 3rd amy1, hexyl, heptyl, octyl, iso octyl, the 3rd octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, iso nonyl, DESHIRU, isodecyl, undecyl, dodecyl, the 3rd dodecyl, etc. are mentioned. M1 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkaline-metal atoms, such as Li, Na, and K, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M1. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M1. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0044] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (1), it is R1, for example. : H, R2 : t-butyl, R3 : The thing of t-butyl is mentioned. [0045] A formula (2) -- setting -- R4 and R5 And R6 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. R4 and R5 And R6 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, it is R2 and R3 in a formula (1). The alkyl group same with having mentioned is illustrated. M2 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkali-metal atoms, such as Li, Na, and K, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M2. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M2. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0046] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (2), it is R4, for example. : A methyl group. R5 : t-butyl, R6 : The thing of a methyl group is mentioned. [0047] as what is marketed among phosphoric ester metal salts -- for example, the Asahi Denka Kogyo K. K. make -- there are ADEKA sub NA-10, NA-11, NA-30, and NA-35 grade, and a class and grade can be chosen as arbitration according to each purpose of use.

[0048] Especially the synthetic approach of an aromatic series organophosphate metal salt is not limited, and could be compounded by what kind of well-known approach.

[0049] As for the polylactic acid system resin constituent of this invention, it is also desirable that at least one sort further chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound and aliphatic-carboxylic-acid metal salt, which are expressed with said general formula (3) other than said aromatic series organophosphate metal salt and a basic inorganic aluminium compound as a crystalline-nucleus agent is included.

[0050] the formula (3) showing a JIBEN zylidene sorbitol compound -- setting -- R7 And R8 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the

carbon atomic numbers 1-4. R7 And R8 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, etc. are mentioned, and a methyl group is desirable. R9 and R10 is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R9 And at least one side of R10 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R9 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 which reaches and is shown by R10, it is R7 and R8. The alkyl group same with having mentioned is illustrated and a methyl group is desirable. As a JIBEN zyldene sorbitol compound, it is R7. : A methyl group, R8 : H, R9 : A methyl group and the thing of R10:H are desirable.

[0051] The hydrotalcites which the basic inorganic aluminium compound used for this invention is an inorganic aluminium compound which has the adsorption capacity of the acid, for example, are expressed with an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, aluminum carbonate, and the following type are mentioned, and it can use irrespective of the existence of the particle size and water of crystallization.

[0052] $\text{Li}_n\text{Zn}_m\text{Mg}_l\text{Al}_j(\text{OH})_{a+2b+2c+3d-2C_3}\text{ and nH}_2\text{O}$ (4)
(In 0.3,0c, 0, 1-6.0d show [a / 0.5,0b] 1.0-8.0 among a formula, and n shows 0-30.)
[0053] As a hydrotalcite compound used for this invention, you may be a natural product and may be synthetic compounds. As a synthetic approach, a well-known approach given in JP,46-2280,B, JP,50-30039,B, JP,51-29129,B, JP,61-174270,A, JP,6-248109,A, etc. can be illustrated. Moreover, in this invention, it is possible to use it, without being restricted to the crystal structure, crystal particle diameter, etc. As a hydrotalcite compound, the compound expressed with said general formula (4) is desirable, and the compound containing especially a lithium is desirable. Specifically, it is Li1.8 Mg0.6 aluminum4(OH)4C03 and 4H2O, Li1.6 Mg1.2 aluminum4(OH)4C03 and Li2.4 Mg0.3 aluminum4(OH)13C03 and 4.6H2O, Li3.2 Mg2.4 aluminum2(OH)12C03 and 3.3H2O, and Li2.4Mg0.8 aluminum6(OH)20C03, 5.2H2O, etc. are mentioned. Moreover, as a commercial item, LMA by Fuji chemistry incorporated company is mentioned.

[0054] Moreover, what covered the front face of the above-mentioned hydrotalcite compound with the higher fatty acid like stearin acid, the higher-fatty-acid metal salt like an oleic acid alkali-metal salt, the organic sulfonic-acid metal salt like the dodecylbenzenesulfonic acid alkali-metal salt; a higher-fatty-acid amide, higher-fatty-acid ester, or a wax can be used.

[0055] As aliphatic carboxylic acid which constitutes the aliphatic-carboxylic-acid metal salt used for this invention, the aliphatic carboxylic acid of the carbon atomic numbers 8-30, such as octylic acid, neo octylic acid, a decanoic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, oleic acid, a ricinoleic acid, behenic acid, and a triacontanoic acid, etc. is mentioned, for example. Moreover, as a metal which constitutes an aliphatic-carboxylic-acid metal salt, aluminum, lead, zinc, etc. are mentioned, for example as metals of alkaline-earth-metal; others, such as alkali-metal; magnesium, such as a lithium, sodium, and a potassium, calcium, and barium. Neutral salt is preferably good, although these may be basicity or may be neutral salt.

[0056] The addition of the said aromatic series organophosphate metal salt and the basic inorganic aluminium compound which are used as a crystalline-nucleus agent in this invention is the 0.01 - 5.0 weight section respectively to the lactic-acid system polymer 100 weight section, and is 0.1 - 3 weight section preferably. When a crystalline-nucleus dose is under the 0.01 weight section, since the physical properties of the mold goods from polylactic acid system resin will fall if the effectiveness of addition may become inadequate and the 5.0 weight sections are exceeded on the other hand, it is not desirable. When using further at least one sort chosen from said JIBEN zyldene sorbitol compound and an aliphatic-carboxylic-acid metal salt as an additional component as a crystalline-nucleus agent besides said aromatic series organophosphate metal salt and a basic inorganic aluminium compound, especially these operating rates are arbitrary, without being limited. For example, it is good to use the remainder as an additional component among the amounts of the whole crystalline-nucleus agent, using said aromatic series organophosphate metal salt about 20 to 80% of the weight. The addition and the operating rate of a crystalline-nucleus agent are suitably chosen according to the class of lactic-acid system polymer, and the target mold goods.

[0057] Although especially a class is not limited to the polylactic acid system resin constituent of this invention, a water magnesium silicate (talc) is still more desirable.

[0058] As for the mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc), it is desirable that it is 10 micrometers or less, and it is more desirable that it is 1-5 micrometers. Although it is effective even if it uses the talc of the mean particle diameter exceeding 10 micrometers', in the case of 10 micrometers or less, the formation facilitatory effect of a crystalline nucleus is more high, and its thermal resistance of mold goods can improve more.

[0059] As for the loadings of a water magnesium silicate (talc), it is desirable to consider as the 0.01 - 5.0 weight section, and it is more desirable to consider as the 0.01 - 3.0 weight section. In the loadings of under the 0.01 weight section, when the effectiveness of addition is seldom acquired but considers as the loadings more than the 5.0 weight sections, nebula may arise in a resin constituent.

[0060] In this invention, especially the approach of blending each additive component of a crystalline-nucleus agent with a lactic-acid system polymer is not restricted, and can be conventionally performed by the well-known approach. For example, lactic-acid system polymer powder or a pellet, and additive each component may be mixed with dryblend, respectively, and it does not matter even if a part of additive component and it carries out the dryblend of other components later. For example, what is necessary is to mix using a mill roll, a Banbury mixer, a super mixer, etc., and just to knead using a monopodium or a twin screw extruder. This mixed kneading is usually performed at the temperature of about 120-220 degrees C. Moreover, an additive component may be added in the polymerization phase of a lactic-acid system polymer. Moreover, the masterbatch which contains additive each component by high concentration can be generated, and the approach of adding this to a lactic-acid system polymer etc. can be used.

[0061] Furthermore, various additives, such as a well-known plasticizer, an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, a coloring agent, various fillers, an antistatic agent, a release agent, perfume, lubricant, a flame retarder, a foaming agent, a bulking agent, antibacterial and an antifungal agent, and other nucleation agents, may be conventionally blended with the polylactic acid system resin constituent in this invention if needed. [0062] 90-120 degrees C of crystallization peak temperature [in / in the polylactic acid system resin constituent of this invention / a scanning differential calorimeter (DSC)] are 95-115 degrees C preferably, and 20 or more J/g of the amount of heat of crystallization is 21J/g or more preferably. Although especially the upper limit of the amount of heat of crystallization is not defined, it is 60 J/g extent. The cooldown delay at the time of fabrication becomes it long that this crystallization peak temperature is less than 90 degrees C, on the other hand, if crystallization peak temperature exceeds 120 degrees C, a cooldown delay will become a die temperature] high for a long time, and a molding cycle will all become long. Moreover, the moldability in the temperature which can be crystallized worsens that this amount of heat of crystallization is less than 20 J/g, and the thermal resistance of the mold goods obtained is inferior, and tensile strength and impact strength are also inferior.

[0063] This invention relates also to the heat-resistant mold goods obtained from the above-mentioned polylactic acid system resin constituent, and its manufacture approach.

[0064] Although there is the approach of carrying out annealing at the temperature which can crystallize a moldings in order to crystallize a poly lactic acid system resin constituent, there is a fault which mold goods tend to transform in the crystallization process of annealing. Then, when fabricating a polylactic acid system resin constituent, it is set as the temperature which can crystallize shaping metal mold, and how to carry out fixed time amount maintenance can be considered.

[0065] In this invention, a poly lactic acid system resin constituent is fused, and it fabricates by filling up the temperature requirement more than the below crystallization initiation temperature glass transition temperature in the temperature (DSC), i.e., a scanning differential calorimeter, which can be crystallized, and the metal mold of the making machine preferably set as the temperature requirement beyond below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature, and carrying out fixed time amount maintenance, making it crystallize. Since the polylactic acid system resin constituent of this invention is constituted including the crystalline-nucleus agent as mentioned above, crystallization is completed within metal mold and polylactic acid

system resin mold goods excellent in thermal resistance and shock resistance are obtained. [0066] since a setup of a die temperature changes with classes of polylactic acid system resin constituent to fabricate -- beforehand -- DSC -- law -- crystallization initiation temperature -- peak temperature, crystallization initiation temperature, crystallization termination temperature) -- measuring -- the temperature requirement more than below crystallization initiation temperature glass transition temperature -- it considers as the temperature requirement beyond below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature preferable. If it is this temperature requirement, it can crystallize easily and mold goods with still more sufficient dimensional accuracy can be obtained. If it separates from this range, since crystallization becomes slow and the solidification time amount at the time of shaping also becomes long, it is not suitable practically.

[0067] It can face fabricating the polylactic acid system resin constituent of this invention, the same injection molding as general plastics, blow molding, a vacuum forming, compression molding, etc. can be fabricated, and various mold goods, such as a rod, a bottle, and a container, can be obtained easily.

[0068] In this invention and the following examples, the polystyrene reduced property according [the weight average molecular weight (M_w) of a lactic-acid system polymer] to GPC analysis, crystallization temperature, and the amount of heat of crystallization measured the sample which held the amount of samples of 10mg of a pellet for 5 minutes after the temperature up from a room temperature to 200 degrees C by 50 degrees C / min at the temperature fall rate of 5 degrees C / min with the scanning differential calorimeter (the Shimadzu make, DSC-60). Moreover, a tension test is JIS. K To 7113 (No. 1 test piece), an Izod impact test is JIS. K It applied to 7110 (No. 2 test piece with a notch) correspondingly, respectively.

[0069] Setting to this invention, a heat-resistant index is JIS. K The Takani pile deflection temperature of 720A law was used. Applying the bending stress of 1.8MPa(s) to the test piece in a hot bath tub, the Takani pile deflection temperature carries out the temperature up of the heating medium with constant speed, and means the temperature of a heating medium when a test piece reaches the regular amount of deflections. Although the Takani pile deflection temperature of the heat-resistant polylactic acid system resin mold goods of this invention changes with additions of a household-electric-appliances agent, it is 80 degrees C or more practically also, for example in components of a crystalline-nucleus agent, this invention is not comparatively exposed to an elevated temperature, its 90 degrees C or more are desirable, and its 100 degrees C or more are more desirable. Although an upper limit is not defined, it is about 140 degrees C.

[0070] [Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0071] The dryblend of the combination component shown in the [example 1] table 1 was carried out, melting mixing was carried out for an average of 4 minutes with the 200-degree C 2 shaft kneading extruder, it extruded in the shape of a strand from the mouthpiece, and after water cooling, it cut and the pellet of the lactic-acid system polymer constituent containing a crystalline-nucleus agent was obtained. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 105 degrees C and crystallization initiation temperature of 116 degrees C and crystallization termination temperature 3.5J/g.

[0072] After carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C and making it an absolute dry condition, the die temperature was kept at 100 degrees C, the cooldown delay was kept at 45Sec(s), and the test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained with injection molding. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0073] The pellet of a lactic-acid system polymer constituent was obtained like the example 1 except having used the combination component shown in the [example 2] table 1. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 114 degrees C and crystallization initiation temperature were [104 degrees C and the amount of heat of crystallization of 125 degrees C and crystallization termination temperature] 3.3J/g. The test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained from the obtained pellet with injection molding like the example 1. The

evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0074] The pellet of a lactic-acid system polymer constituent was obtained like the example 1 except having used the combination component shown in the [example 3] table 1. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 99 degrees C and crystallization initiation temperature were [83 degrees C and the amount of heat of crystallization of 104 degrees C and crystallization termination temperature] 2.8J/g. The test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained from the obtained pellet with injection molding like the example 1. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0075] The pellet of a lactic-acid system polymer constituent was obtained like the example 1 except having used the combination component shown in the [example 4] table 1. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 112 degrees C and crystallization initiation temperature were [101 degrees C and the amount of heat of crystallization of 122 degrees C and crystallization termination temperature] 4.2J/g. The test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained from the obtained pellet with injection molding like the example 1. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0076] The pellet of a lactic-acid system polymer constituent was obtained like the example 1 except having used the combination component shown in the [example 5] table 1. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 100 degrees C and crystallization initiation temperature were [96 degrees C and the amount of heat of crystallization of 105 degrees C and crystallization termination temperature] 2.5J/g. The test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained from the obtained pellet with injection molding like the example 1. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0077] As shown in the [example 1 of comparison] table 1, melting mixing of the poly(lactic acid as a component was carried out for an average of 4 minutes with the 200-degree C 2 shaft kneading extruder, from the mouthpiece, it extruded in the shape of a strand, and after water cooling, it cut and the pellet of poly(lactic acid was obtained. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 99 degrees C and crystallization initiation temperature were [85 degrees C and the amount of heat of crystallization of 112 degrees C and crystallization termination temperature] 1.5J/g.

[0078] It was not able to unmold, although injection molding was performed on the conditions which kept the die temperature at 100 degrees C, and kept the cooldown delay at 45sec(s) after carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C and making it an absolute dry condition. After carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C and making it an absolute dry condition, the die temperature was kept at 40 degrees C, the cooldown delay was kept at 45sec(s), and the test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained with injection molding. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0079] The pellet of a lactic-acid system polymer constituent was obtained like the example 1 except having used the combination component shown in the [example 2 of comparison] table 1. As a result of measuring DSC of the obtained pellet, for crystallization peak temperature, 101 degrees C and crystallization initiation temperature were [90 degrees C and the amount of heat of crystallization of 115 degrees C and crystallization termination temperature] 1.6J/g.

[0080] It was not able to unmold, although injection molding was performed on the conditions which kept the die temperature at 100 degrees C, and kept the cooldown delay at 45sec(s) after carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C and making it an absolute dry condition. After carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C, the cooldown delay was kept at 45sec(s), and the test piece for JIS physical-properties evaluation was obtained with injection molding. The evaluation result of these test pieces is shown in Table 2.

[0081]

[Table 1]

化合物 クティ	実施例1 重量部	実施例2 重量部	実施例3 重量部	実施例4 重量部	実施例5 重量部	比較例1 重量部	比較例2 重量部
Mw=16,0,000)	100	100	100	100	100	100	100
1・3・2・4-ジンソルビトーリルベンジンジンソルビトーリル	-	-	-	-	0.2	-	1
アルミニウムビス(2,2-メチレンビス-4,6-ジ異三プチルフェニルホスフェノヒドロキサイド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
ミリストリウム	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-
ハイドロタルサイト化合物	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	-	-
脂肪タルク(日本タルク製造ミクロエースP-6)	-	1	-	1	-	-	-

* 1 : Li, Mg, Al, (OH), CO₃, 9. 6H₂O

[Table 2]
[Table 2]

結晶化ピーカク温度 (°C)	実施例1 105	実施例2 114	実施例3 99	実施例4 112	実施例5 100	比較例1 99	比較例2 101
結晶化熱量 (J/g)	3.5	3.3	2.8	4.2	2.5	1.5	1.6
最高耐熱温度 (°C)	110	119	107	118	107	58	58
引張强度 (MPa)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.3	6.3	6.3
引張弹性率 (MPa)	3.188	3.258	3.214	3.264	3.230	2.643	2.656
アイソジット 衝撃強度 (kJ/m ²)	3.1	3.3	3.0	3.3	3.1	2.6	2.7

[0083] Since the injection-molded product was obtained from Table 1 and 2 using the lactic-acid system polymer constituent which agreed in this invention in the examples 1-5, any mold goods were excellent in thermal resistance, tensile strength, a modulus of elasticity in tension, and Izod impactive strength. In the examples 2 and 4, since talc was blended into the lactic-acid system polymer constituent in addition to the crystalline-nucleus agent, higher thermal resistance was obtained. On the other hand, in the example 1 of a comparison, a crystalline-nucleus agent was not blended, but the moldability was bad, the thermal resistance of mold goods was inferior, and reinforcement was also inferior. In the example 2 of a comparison, although the crystalline-nucleus agent was blended, since the amount of heat of crystallization was small, its moldability was bad, the thermal resistance of mold goods was inferior in it, and reinforcement was also inferior in it.

[0084] [Effect of the Invention] According to this invention, the crystallization rate of a lactic-acid system polymer can be made quick by blending a crystalline-germ agent to a lactic-acid system polymer, without reducing tensile strength and impact strength. Furthermore, mold goods excellent in thermal resistance are obtained by carrying out crystallization processing of this lactic-acid system polymer constituent within metal mold.

[0085] The polylactic acid system resin constituent with which the mold goods which have tensile strength, the outstanding impact strength, and outstanding thermal resistance according to this invention are obtained with a sufficient moldability is offered, and the high manufacture approach of the simple productive efficiency of the heat-resistant polylactic acid system resin mold goods which are excellent in tensile strength and impact strength, and heat-resistant polylactic acid system resin mold goods is offered.